

DOCKET NO.: 262605US0X PCT

10/519557
DT01 Rec'd PCT/PTC 28 DEC 2004

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Oliver MOELLER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/08737

INTERNATIONAL FILING DATE: August 7, 2003

FOR: PROCESS FOR PREPARING ALDEHYDES BY HYDROFORMYLATION OF
OLEFINICALLY UNSATURATED COMPOUNDS, CATALYZED BY UNMODIFIED
COMPLEXES OF METALS OF GROUPS 8 TO 10 OF THE PTE IN THE PRESENCE OF
CYCLIC CARBONIC ESTERS

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that
the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 40 253.1	31 August 2002
Germany	103 27 435.9	18 June 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the
International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/08737. Receipt of the certified
copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been
acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BEST AVAILABLE COPY

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 28 AUG 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 40 253.1
Anmeldetag: 31. August 2002
Anmelder/Inhaber: OXENO Olefinchemie GmbH,
Marl, Westf/DE
Bezeichnung: Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen
mit cyclischen Kohlensäureestern als Lösemittel
IPC: C 07 C 45/50

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. November 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Weihmayr

Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen mit cyclischen Kohlensäureestern als Lösemittel

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch von
5 Metallen der 8. – 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente katalysierte Hydroformylierung in Gegenwart von cyclischen Kohlensäureestern.

Die Reaktionen zwischen Olefinverbindungen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators zu den um ein C-Atom reicheren Aldehyden sind als Hydroformylierung (Oxierung) bekannt. Als Katalysatoren in diesen Reaktionen werden häufig Verbindungen der Übergangsmetalle der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente verwendet, insbesondere Verbindungen des Rhodiums und des Kobalts. Die Hydroformylierung mit Rhodiumverbindungen bietet im Vergleich zur Katalyse mit Kobaltverbindungen in der Regel den Vorteil höherer Selektivität und ist damit meistens wirtschaftlicher. Bei der durch Rhodium
15 katalysierten Hydroformylierung werden zumeist Komplexe eingesetzt, die aus Rhodium und bevorzugt aus trivalenten Phosphorverbindungen als Liganden bestehen. Häufig werden als Liganden beispielsweise Verbindungen aus den Klassen der Phosphine, Phosphite und Phosphonite eingesetzt. Eine Übersicht über Hydroformylierung von Olefinen findet sich in B. CORNILS, W. A. HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic
20 Compounds", Vol. 1&2, VCH, Weinheim, New York, 1996.

Hydroformylierungen werden häufig in Gegenwart von Lösemitteln durchgeführt, um nach einer Abtrennung des Reaktionsprodukts den Katalysator einfach rückführen zu können. In vielen kontinuierlichen Hydroformylierungsverfahren, bei denen Rhodiumkatalysatoren
25 eingesetzt werden, kommen als Lösemittel die Hochsiedergemische, die als Nebenprodukt bei der Hydroformylierung entstehen, zum Einsatz. Entsprechende Verfahren sind beispielsweise in DE 2 062 703, DE 2 715 685, DE 2 802 922 oder EP 017183 beschrieben.

Zusätzlich zu den Hochsiedern können inerte organische Flüssigkeiten (DE 3 126 265), sowie
30 Reaktionsprodukte (Aldehyde, Alkohole), aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester, Ether und Wasser (DE 4 419 898) als Lösemittel eingesetzt werden. In GB 1 197 902

werden zu diesem Zweck gesättigte Kohlenwasserstoffe, Aromaten, Alkohole und n-Paraffine verwendet.

Die Durchführung der Hydroformylierung unter Zusatz eines oder mehrerer polarer organischer
5 Stoffe werden z. B. in WO 01/68248, WO 01/68249, WO 01/68252 offengelegt. Dabei werden
unter polaren Stoffen Substanzen aus folgenden Verbindungsklassen verstanden: Nitrile,
cyclische Acetale, Alkohole, Pyrrolidone, Lactone, Formamide, Sulfoxide und Wasser. Durch
die polaren Verbindungen soll der Katalysatorkomplex stabilisiert werden.

Es ist auch bekannt, Kohlensäureester in Kobalt-katalysierten Hydroformylierungsreaktionen
als polaren Zuschlagsstoff zu verwenden (US 3 992 453). Hier wird der Kohlensäureester nicht
als Lösungsmittel, sondern als Promotor in Gegenwart von Organophosphinkomplexen
eingesetzt. Die Kohlensäureester werden im molaren Verhältnis von 1 : 2 zur
Kobaltverbindung verwendet. Entsprechend der angestrebten katalytischen Wirkung wird das
15 Olefin in einem mehr als 100-fachen Überschuss zum Katalysatormetall und dem
Kohlensäureester eingesetzt.

Die gleichzeitige Verwendung eines polaren und eines unpolaren Lösemittels ist ebenfalls
bereits beschrieben (WO 99/38832, WO 01/68247, WO 01/68248, WO 01/68249,
20 WO 01/68250, WO 01/68251, WO 01/68242). Als unpolare Lösemittel werden folgende
Stoffgruppen genannt: Aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Ether,
Amine, Carbonsäureester, Ketone, Silane, Silicone und Kohlendioxid.

Als Grund für den Einsatz von polaren oder unpolaren Lösemittel in
25 Hydroformylierungsreaktionen ist die erhöhte Katalysatorstabilität in der Reaktion und eine
erleichterte Aufarbeitung des Hydroformylierungsproduktes zu nennen. Bei der Abtrennung des
Katalysators vom Reaktionsprodukt z. B. durch Destillation ist häufig eine Desaktivierung des
Katalysators zu beobachten. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die destillative
Aufarbeitung durch ein schonenderes Verfahren zu ersetzen, wie z. B. durch die Extraktion.

30 So wird z. B. in der US 6 187 962 und EP 09 992 691 eine Palladiumkatalysierte
Hydroformylierung in Gegenwart von Sulfonen oder Polynitrilen mit anschließender

Abtrennung der Produktphase und Rückführung der Katalysator-haltigen Phase beschrieben. In US 5 648 554 wird eine selektive Extraktion von Hochsiedern und eine selektive Extraktion des Katalysatorkomplexes mit polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Ketonen, Alkohole, Nitrilen, Amiden, Diolen und Carbonsäuren ausgeführt. US 5 138 101 beschreibt die
5 Extraktion des Reaktionsprodukts mit Alkohol-Wasser-Mischungen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine grosse Anzahl von polaren und/oder unpolaren Lösemitteln in Hydroformylierungsreaktionen eingesetzt worden sind.

Nun ist dem Fachmann bekannt, dass die Mehrzahl der aufgeführten Lösungsmittel unter den Bedingungen der Hydroformylierung keineswegs inert ist. Beispielsweise reagieren Aldehyde mit üblichen Phosphit-Liganden. Der Zusatz von Wasser und/oder Carbonsäure kann bei Phosphit-, Phosphonit- und Phosphinit-Liganden zu einer hydrolytischen Zersetzung führen. Amide können Liganden aufgrund ihrer Komplexbildungseigenschaften vom Metallzentrum
15 verdrängen. Alkadiene sind als Katalysatorgifte bekannt (P.W.N.M. van Leeuwen in P.W.N.M. van Leeuwen, C. Claver, „Rhodium Catalyzed Hydroformylation“, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 2000).

Darüber hinaus können einige der genannten Lösungsmittel durch Reaktion mit den Aldehyden
20 die Ausbeute verringern. So führen z. B. Alkohole und Diole zur Acetalbildung, der Zusatz von Carbonsäure kann die schwer kontrollierbare Aldolisierung katalysieren.

Zu dem sind die bekannten Hydroformylierungsverfahren bezüglich der Selektivität zu linearen Aldehyden verbesserungsfähig, d.h. der Einsatz eines zusätzlichen Lösemittels sollte neben
25 einer verbesserten Aufarbeitung im Idealfall auch eine Verbesserung der Selektivität bewirken.

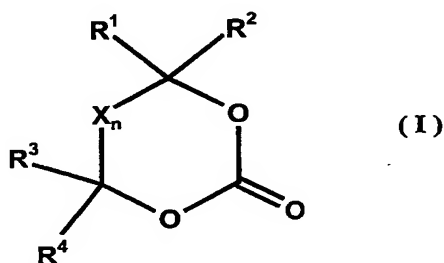
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Lösemittel oder ein Lösemittelgemisch für den Einsatz in einer Hydroformylierungsreaktion zu finden, dass die beschriebenen Nachteile nicht aufweist.

30

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die Selektivität der Hydroformylierung von Olefinen zu den bevorzugten terminalen Aldehyden erhöht sowie die Aufarbeitung des

Reaktionsgemisch erleichtert werden kann und die Katalysatorstabilität erhöht werden kann, wenn die Metall-katalysierte Hydroformylierung in Gegenwart von cyclischen Kohlensäureestern als Lösemittel durchgeführt wird.

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen mit 3 bis 24 Kohlenstoffatomen unter Katalyse mindestens eines Metalls der 8.-10. Gruppe des Periodensystems der Elemente, wobei die Hydroformylierung in Gegenwart von mindestens 0,1 Mol-%, bezogen auf das Olefin, mindestens eines cyclischen Kohlensäureesters der Formel I durchgeführt wird.



mit

15 R^1, R^2, R^3, R^4 : jeweils gleich oder verschieden: H, substituierte oder unsubstituierte, aliphatische, alicyclische, aromatische, aliphatisch-alicyclische, aliphatisch-aromatische, alicyclisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 27 C-Atomen.

n : 0 – 5

20 X : zweiwertiger substituiertes oder unsubstituierter, aliphatischer, alicyclischer, aromatischer, aliphatisch-alicyclischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 27 C-Atomen.

Die Substituenten R^1 bis R^4 und X können gleich oder verschieden und durch O, N, NH-, N-alkyl oder N-dialkylreste substituiert sein. Weiterhin können diese Reste funktionelle Gruppen wie beispielsweise Halogene (Fluor, Chlor, Brom, Iod), -OH, -OR, -C(O)alkyl, -CN oder -C(O)Oalkyl tragen. Darüber hinaus können in diesen Resten C, CH- oder CH₂-Reste durch O, N, NH-, N-alkyl oder N-dialkylreste ersetzt sein, wenn sie mindestens drei C-Atome vom O-

Atom der Estergruppe entfernt sind. Die Alkylgruppen können wiederum 1-27 Kohlenstoffatome beinhalten.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren als cyclischer Kohlensäureester Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Butylencarbonat oder deren Gemische, wie beispielsweise
5 ein Gemisch (50 : 50 Vol.-%) aus Ethylencarbonat und Propylencarbonat eingesetzt.

Die cyclischen Kohlensäureester werden als Lösemittel eingesetzt. Es ist erforderlich, dass sie bezogen auf das eingesetzte Olefin mit mindestens 0,1 Mol-%, bevorzugt in den folgenden Bereichen eingesetzt werden:

	0.1	-	10^6 Mol-%
	0.1	-	10^5 Mol-%
	0.1	-	10^4 Mol-%
	0.1	-	10^3 Mol-%
	0.1	-	100 Mol-%
15	0.1	-	10 Mol-%
	0.1	-	1 Mol-%.

Es ist möglich, neben den cyclischen Kohlensäureestern weitere Lösemittel einzusetzen. In besonderen Verfahrensvarianten wird daher die erfindungsgemäße Hydroformylierungsreaktion
20 in Gegenwart von mindestens 0,1 Mol-%, bezogen auf das Olefin, mindestens eines im Vergleich zum cyclischen Kohlensäureester I, unpolaren Lösemittel durchgeführt.

Kohlensäureester der Formel I besitzen eine Dielektrizitätskonstante von über 30.

25 Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten unpolaren Lösemittel sollten daher D_k -Werte von 1.1 bis 25, bevorzugt 1.1 bis 20, besonders bevorzugt 1.1 bis 10 aufweisen.

Als unpolare Lösemittel können substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffe mit 10 bis 50 Kohlenstoffatomen wie z. B. die hochsiedenden Nebenprodukte der
30 Hydroformylierungsreaktion, Texanol oder die Isomerengemische, die bei der Tetra- oder Pentamerisierung von Propen oder Buten mit nachfolgender Hydrierung erhalten werden, d. h. Tetrabutan, Pentabutan, Tetrapropan und/oder Pentapropan. Es ist ebenfalls möglich, Olefine

mit 3 – 24 Kohlenstoffatomen, hier insbesondere das zur Hydroformylierung eingesetzte Olefin, als unpolares Lösemittel zu verwenden.

Zur Vermeidung von Nebenprodukten sollten die unpolaren Lösemittel unter den
5 Reaktionsbedingungen der Hydroformylierungsreaktion weitgehend inert sein.

Dabei kann das Reaktionsgemisch im Hydroformylierungsreaktor über den gesamten Umsatzbereich hinweg ein- oder zweiphasig sein. Es ist jedoch auch möglich, dass das Einsatzgemisch bei niedrigem Umsatz zunächst zweiphasig ist und im Verlauf der Reaktion bei höheren Umsätzen einphasig wird.

Es ist möglich, dass ein einphasiges Eduktgemisch während des erfindungsgemäßen Verfahrens zu einem zweiphasigen Produktgemisch führt.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit verschiedenen katalytisch aktiven Metallen und optional verschiedenen Liganden durchgeführt werden.

Als katalytisch aktives Metall kommen die Metalle der 8. – 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente in Frage, wie beispielsweise Rhodium, Kobalt, Platin oder Ruthenium.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Anwesenheit von Liganden wie Phosphoniten, Phosphiten, Phosphinoxiden, Phosphinen, und/oder Phosphiniten sowie Phosphininen oder Phosphinanen durchgeführt.

25 Die Wahl der zugesetzten Liganden des Metalls ist im erfindungsgemäßen Verfahren nicht beschränkt, sondern hängt vom eingesetzten Olefin oder Olefingemisch und von den erwünschten Produkten ab. Bevorzugte Liganden sind Liganden, die Stickstoff-, Phosphor-, Arsen- oder Antimon als Donoratome enthalten, besonders bevorzugt sind Phosphor-haltige Liganden. Die Liganden können ein oder mehrzählig sein, bei chiralen Liganden kann sowohl
30 das Racemat als auch ein Enantiomer oder Diastereomer eingesetzt werden. Als Phosphorliganden sind insbesondere Phosphine, Phosphinoxide, Phosphite, Phosponite und Phosphinite zu nennen.

Beispiele für Phosphine sind Triphenylphosphin, Tris(p-tolyl)phosphin, Tris(m-tolyl)phosphin, Tris(o-tolyl)phosphin, Tris(p-methoxyphenyl)phosphin, Tris(p-fluorphenyl)phosphin, Tris(p-chlorphenyl)phosphin, Tris(p-dimethylaminophenyl)phosphin, Ethyldiphenylphosphin, Propyldiphenylphosphin, t-Butyldiphenylphosphin, n-Butyldiphenylphosphin, n-Hexyldiphenylphosphin, c-Hexyldiphenylphosphin, Dicyclohexylphenylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Tricyclopentylphosphin, Triethylphosphin, Tri-(1-naphthyl)phosphin, Tri-2-furylphosphin, Tribenzylphosphin, Benzyl-diphenylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Tri-i-butylphosphin, Tri-t-butylphosphin, Bis(2-methoxyphenyl)phenylphosphin, Neomenthyldiphenylphosphin, die Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- oder andere Salze sulfonierter Triphenylphosphine wie Tris(m-sulfonylphenyl)phosphin, (m-Sulfonylphenyl)diphenylphosphin; 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan, Bis(dicyclohexylphosphino)methan, 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan, 1,2-Bis(2,5-diethylphospholano)benzol [Et-DUPHOS], 1,2-Bis(2,5-diethylphospholano)ethan [Et-BPE], 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan, Bis(dimethylphosphino)methan, 1,2-Bis(2,5-dimethylphospholano)benzol [Me-DUPHOS], 1,2-Bis(2,5-dimethylphospholano)ethan [Me-BPE], 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol, 2,3-Bis(diphenylphosphino)bicyclo[2.2.1]hept-5-en [NORPHOS], 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl [BINAP], 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-bipenyl [BISBI], 2,3-Bis(diphenylphosphino)butan, 1,4-Bis(diphenylphosphino)-butan, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, Bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphin, 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen, Bis(diphenylphosphino)methan, 1,2-Bis(diphenylphosphino)propan, 2,2'-Bis(di-p-tolylphosphino)-1,1'-binaphthyl, O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butan [DIOP], 2-(Diphenylphosphino)-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl, 1-(2-Diphenylphosphino-1-naphthyl)isochinolin, 1,1,1-Tris(diphenylphosphino)ethan, und/oder Tris(hydroxypropyl)phosphin.

25

Beispiele für Phosphinine sind u. a. 2,6-Dimethyl-4-phenylphosphinin, 2,6-Bis(2,4-dimethylphenyl)-4-phenylphosphinin sowie weitere in WO 00/55164 beschriebene Liganden. Beispiele für Phosphinane sind u. a. 2,6-Bis(2,4-dimethylphenyl)-1-octyl-4-phenylphosphinan, 1-Octyl-2,4,6-triphenylphosphinan sowie weitere in WO 02/00669 beschriebene Liganden.

30

Beispiele für Phosphite sind Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Tri-n-propylphosphit, Tri-i-propylphosphit, Tri-n-butylphosphit, Tri-i-butylphosphit, Tri-t-butylphosphit, Tris(2-

ethylhexyl)phosphit, Triphenylphosphit, Tris(2,4-di-*t*-butylphenyl)phosphit, Tris(2-*t*-butyl-4-methoxyphenyl)phosphit, Tris(2-*t*-butyl-4-methylphenyl)phosphit, Tris(*p*-kresyl)phosphit. Außerdem sterisch gehinderte Phosphitliganden, wie sie unter anderem in EP 155 508, US 4 668 651, US 4 748 261, US 4 769 498, US 4 774 361, US 4 835 299, US 4 885 401, US 5 059 710, US 5 113 022, US 5 179 055, US 5 260 491, US 5 264 616, US 5 288 918, US 5 360 938, EP 472 071, EP 518 241 und WO 97/20795 beschrieben werden. Bevorzugt eingesetzt werden mit jeweils 1 oder 2 Isopropyl- und/oder tert.-Butylgruppen an den Phenylringen, vorzugsweise in ortho-Position zur Phosphitestergruppierung, substituierte Triphenylphosphite. Besonders bevorzugt werden Bisphosphit-Liganden, die u.a. in EP 1 099 677, EP 1 099 678, WO 02/00670, JP 10279587, EP 472017, WO 01/21627, WO 97/40001, WO 97/40002, US 4769498, EP 213639 und EP 214622 beschrieben sind, eingesetzt.

Beispiele für Phosphonite sind Methyl-diethoxyphosphin, Phenyl-dimethoxyphosphin, Phenyl-diphenoxyphosphin, 6-Phenoxy-6H-dibenz[*c,e*][1,2]oxaphosphorin und dessen Derivate, in denen die Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch Alkyl-, Arylreste oder Halogenatome ersetzt sind und Liganden die in WO 98/43935, JP 09-268152 und DE 198 10 794 und in den deutschen Patentanmeldungen DE 199 54 721 und DE 199 54 510 beschrieben werden.

Gängige Phosphinitliganden sind unter anderem in US 5 710 344, WO 95 06627, US 5 360 938, JP 07082281 beschrieben. Beispiele hierfür sind Diphenyl(phenoxy)phosphin und dessen Derivate, in denen die Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch Alkyl-, Arylreste oder Halogenatome ersetzt sind, Diphenyl(methoxy)phosphin, Diphenyl(ethoxy)phosphin usw.

Der aktive Katalysatorkomplex für die Hydroformylierungsreaktion wird dabei aus einem Salz oder einer Verbindung des Metalls (Katalysatorvorläufer), dem Liganden und Synthesegas gebildet, zweckmäßig geschieht dies *in situ* während der Hydroformylierung. Übliche Katalysatorvorläufer sind beispielsweise Octanoate, Nonanoate oder Acetylacetonate. Das molare Verhältnis zwischen Metall und Ligand liegt bei 1/1 bis 1/1000, bevorzugt zwischen 1/1 und 1/50. Die Konzentration des Metalls im Reaktionsgemisch liegt im Bereich von 1 ppm bis 1000 ppm, vorzugsweise im Bereich zwischen 5 ppm und 300 ppm.

Die Edukte für eine Hydroformylierung gemäß dem Verfahren der Erfindung sind Verbindungen, die ethylenisch ungesättigte C-C-Doppelbindungen enthalten, Olefine oder Gemische von Olefinen, insbesondere Monoolefine mit 3 bis 24, bevorzugt 4 bis 16, besonders bevorzugt 3 bis 12 Kohlenstoffatomen mit end- oder innenständigen C-C-Doppelbindungen, wie z. B. 1- oder 2-Penten, 2-Methylbuten-1, 2-Methylbuten-2, 3-Methylbuten-1, 1-, 2- oder 3-Hexen, das bei der Dimerisierung von Propen anfallende C₆-Olefinmisch (Dipropen), Heptene, 2- oder 3-Methyl-1-hexen, Octene, 2-Methylheptene, 3-Methylheptene, 5-Methylhepten-2, 6-Methylhepten-2, 2-Ethylhexen-1, das bei der Dimerisierung von Butenen anfallende isomere C₈-Olefinmisch (Dibuten), Nonene, 2- oder 3-Methyloctene, das bei der Trimerisierung von Propen anfallende C₉-Olefinmisch (Tripropen), Decene, 2-Ethyl-1-octen, Dodecene, das bei der Tetramerisierung von Propen oder der Trimerisierung von Butenen anfallende C₁₂-Olefinmisch (Tetrapropen oder Tribututen), Tetradecene, Hexadecene, das bei der Tetramerisierung von Butenen anfallende C₁₆-Olefinmisch (Tetrabuten) sowie durch Cooligomerisierung von Olefinen mit unterschiedlicher Anzahl von Kohlenstoffatomen (bevorzugt 2 bis 4) hergestellte Olefinmische, gegebenenfalls nach destillativer Trennung in Fraktionen mit gleicher oder ähnlicher Kettenlänge. Ebenfalls können Olefine oder Olefinmische, die durch Fischer-Tropsch-Synthese, sowie Olefine, die durch Oligomerisierung von Ethen erhalten wurden oder Olefine, die über Methathesereaktionen zugänglich sind, eingesetzt werden. Bevorzugte Edukte sind C₄-, C₈-, C₉-, C₁₂- oder C₁₆-Olefinmische.

Das Volumenverhältnis von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff im Synthesegas liegt im Allgemeinen zwischen 2:1 und 1:2, insbesondere im Volumenverhältnis 1:1. Das Synthesegas wird vorteilhaft im Überschuss, zum Beispiel bis zum Dreifachen der stöchiometrischen Menge, verwendet.

Die Hydroformylierungen werden in der Regel bei Drücken von 1 bis 350 bar durchgeführt, vorzugsweise bei Drücken von 15 bis 270 bar. Der angewendete Druck hängt von der Struktur der Einsatzolefine, dem eingesetzten Katalysator und dem gewünschten Effekt ab. So können beispielsweise α -Olefine unter Rhodium-Katalyse bei Drücken unter 64 bar mit hohen Raum-Zeit-Ausbeuten zu den entsprechenden Aldehyden umgesetzt werden. Bei Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen, insbesondere bei verzweigten Olefinen, sind dagegen höhere

Drücke zweckmäßig.

Die Reaktionstemperaturen des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen zwischen 20 und 250 °C, bevorzugt zwischen 60 °C und 180 °C, vorzugsweise zwischen 90 °C und 150 °C.

5

Nach der Hydroformylierung kann der größte Teil des Synthesegases durch Druckentspannung entfernt werden.

Nach der Hydroformylierungsreaktion wird mit Hilfe thermischer Trennverfahren die Trennung von Produkt und Katalysatorlösung bevorzugt durch eine Phasenseparation vorgenommen.

Der Reaktorausstrag bestehend aus ggf. nicht umgesetzten Olefinen, Reaktionsprodukten, Reaktionsnebenprodukten, mindestens einem cyclischen Kohlensäureester, ggf. einem unpolarem Lösemittel, dem Katalysator und ggf. freiem Ligand wird dazu in einen
15 Phasentrennapparat geführt, z. B. einen Verweilzeitbehälter (Settler), dem zur Abkühlung des Reaktorausstrags optional ein Wärmetauscher vorgeschaltet sein kann. Die Phasentrennung wird in der vorliegenden Erfindung bei Temperaturen von 0 °C bis 130 °C, bevorzugt jedoch zwischen 10 °C und 60 °C vorgenommen. Die Phasentrennung wird bei Drücken von 1 bar bis 270 bar ausgeführt, bevorzugt jedoch bei demselben Druck, der im Hydroformylierungsschritt
20 gewählt wird.

Je nach den verwendeten Einsatzstoffen fällt in dem Phasentrennbehälter beispielsweise eine im wesentlichen aus nicht umgesetzten Olefinen, Katalysatorkomplex und optional freiem Ligand und unpolarem Lösemittel bestehende leichtere Phase an, die in dem Reaktor erneut
25 zugeführt wird, sowie eine schwerere Phase an, die vorwiegend aus mindestens einem cyclischen Kohlensäureester, Reaktionsprodukten und Reaktionsnebenprodukten besteht und weiter aufgearbeitet wird. Dies erfolgt erfindungsgemäss durch eine Trennung in Aldehyde (Alkohole), nicht umgesetzte Olefine, restliche Lösemittel und Nebenprodukte und kann beispielsweise durch Destillation geschehen. Abgetrenntes Lösemittel wird in den
30 Hydroformylierungsreaktor rückgeführt.

Die Zusammensetzung dieser Phasen wird durch Art des eingesetzten Liganden, Restolefin bzw. Aldehydgehalt sowie Art und Menge der eingesetzten Lösemittel bestimmt. Es kann daher auch leicht eine andere Zusammensetzung der Phasen beobachtet werden.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann in mehreren Varianten durchgeführt werden.

Variante A

In dieser Verfahrensvariante wird der Reaktionsaustrag der Hydroformylierungsreaktion in eine überwiegend den Katalysator und den cyclischen Kohlensäureester enthaltende und eine überwiegend die Hydroformylierungsprodukte enthaltende Fraktion getrennt.

- Diese Verfahrensvariante bietet sich bei Verwendung eines polaren Katalysators z. B. bei sulfonierten Ligandensystemen und einem optionalen weiteren unpolaren Lösungsmittel an. Das unpolare Lösungsmittel kann auch identisch mit dem Einsatzolefin sein, so dass entweder
- 15 die Hydroformylierungsreaktion nicht bis zum vollständigen Umsatz durchgeführt wird (z. B. nur bis zu 90 %, bevorzugt 80 %) oder durch Zugabe des Olefins während oder nach der Hydroformylierungsreaktion.

- Variante A des Verfahrens ist durch Fig. 1 näher erläutert: Synthesegas (1), Olefine (2) und
- 20 Katalysatorlösung (3), die zweckmässig die cyclischen Kohlensäureester enthält, werden im Hydroformylierungsreaktor (4) umgesetzt. Der Reaktorausstrag (5) kann optional in einem Entspannungsbehälter (6) vom überschüssigen Synthesegas (7) befreit werden. Der so erhaltene Stoffstrom (8) wird bevorzugt in einem Settler (9) in eine schwere Phase (10), die den größten Teil des cyclischen Kohlensäureesters und des Katalysators enthält und eine leichte Phase (11),
- 25 die die Hydroformylierungsprodukte, nicht umgesetztes Olefin und ggf. das unpolare Solvens enthalten, getrennt. Je nach eingesetztem Katalysatorsystem kann es zweckmässig sein, Katalysatorreste in einer entsprechenden Trennstufe (12) aus dem weiteren Prozess zu entfernen. Stoffstrom (11) oder (13) werden nun der Trennstufe (14) zugeführt. Hier werden die Reaktionsprodukte (Alkohol und Aldehyd) (15) abgetrennt und einer weiteren Aufarbeitung
- 30 bzw. Hydrierung zugeführt. Die ebenfalls abgetrennte Fraktion (16) enthält z. B. Reste des cyclischen Kohlensäureesters, hochsiedende Nebenprodukte, Reaktionsprodukte oder ggf. das weitere zugesetzte unpolare Lösungsmittel. Fraktion (16) kann in den

Hydroformylierungsreaktor (4) zurückgeführt oder verworfen werden. Zweckmässigerweise wird zuvor eine Aufarbeitung durchgeführt, bei der nicht erwünschte Nebenprodukte ausgeschleust werden. Die Katalysatorabtrennung kann auch als Extraktion durchgeführt werden, in dem mindestens ein Teil der Fraktion (16) direkt dem Stoffstrom (8) zugeführt wird.

- 5 Die Extraktion kann einstufig sein oder als mehrstufiger Prozess im Gegen-, Gleich- oder Kreuzstrom betrieben werden.

Variante B

In dieser Verfahrensvariante wird der Reaktorausstrag der Hydroformylierungsreaktion in eine überwiegend den Katalysator und ein unpolares Lösemittel enthaltende und eine überwiegend die Hydroformylierungsprodukte und den cyclischen Kohlensäureester enthaltende Fraktion getrennt.

- Variante B wird bevorzugt bei Zusatz eines weiteren, unpolaren Lösemittels oder Lösungsmittelgemischs eingesetzt. Diese Variante bietet sich insbesondere dann an, wenn entweder kein weiteres Einsatzolefin zugesetzt werden soll bzw. wenn die Hydroformylierungsreaktion bis zu einem vollständigen Umsatz durchgeführt wird. Durch Zusatz eines unpolaren Lösemittels ist Variante B insbesondere bei Einsatz eines unpolaren Katalysatorsystems, wie z. B. Rhodiumphosphinen geeignet. Die Verfahrensvariante B wird im folgenden durch die Fig. 2 näher erläutert: Im Hydroformylierungsreaktor (4) werden Synthesegas (1), Olefin (2), das zweckmässiger Weise bereits das unpolare Lösemittel und den Katalysator enthält, in Gegenwart der cyclischen Kohlensäureester (3) umgesetzt. Der Reaktorausstrag (5) wird optional in einem Trennbehälter (6) von überschüssigem Synthesegas (7) befreit und als Stoffstrom (8) dem Trennbehälter (9) zugeführt. Hier wird eine den Katalysator und das unpolare Lösungsmittel enthaltende, leichte Phase (10) von einer die Reaktionsprodukte und den cyclischen Kohlensäureester enthaltenden schweren Phase (11) getrennt. Die Fraktion (10) wird zweckmässiger Weise in den Hydroformylierungsreaktor zurückgefahren. Fraktion (11) kann optional in einen Behälter (12) noch von Katalysatorresten befreit werden und wird dann der Destillationsstufe (14) zugeführt. Hier werden die Reaktionsprodukte (15) von dem cyclischen Kohlensäureestern (16), die in den Hydroformylierungsreaktor (4) zurückgeführt werden, getrennt. Die Katalysatorabtrennung kann auch als Extraktion durchgeführt werden, indem mindestens eine Teil der Fraktion (16)

dem Stoffstrom (8) zugeführt wird. Die Extraktion kann einstufig sein oder als mehrstufiger Prozess im Gegen-, Gleich- oder Kreuzstrom betrieben werden.

Variante C

- 5 In dieser Hydroformylierungsreaktion wird in eine überwiegend den Katalysator und Olefin enthaltende und einer überwiegend die Hydroformylierungsprodukte und den cyclischen Kohlensäureester enthaltende Fraktion getrennt.

Es können unterschiedliche Olefine, Olefingemische oder Isomerengemische vor und nach der Hydroformylierungsreaktion zugegeben werden. Bevorzugt werden die gleichen Olefine/Olefingemische eingesetzt.

Diese Verfahrensvariante eignet sich insbesondere bei der Verwendung eines unpolaren Katalysators und wenn kein zusätzliches unpolares Lösemittel verwendet werden soll.

- 15 Innerhalb Verfahrensvariante C sind weitere Varianten möglich: So kann entweder nach der eigentlichen Hydroformylierungsreaktion zusätzliches Olefin eingespeist werden oder aber die Hydroformylierungsreaktion wird nur bis zu einem gewissen Teilumsatz (50 bis 70 %) durchgeführt.

- 20 In Fig. 3 wird diese Verfahrensvariante näher erläutert: Im Hydroformylierungsreaktor (4) werden Olefin (1), Synthesegas (2) in Gegenwart cyclischer Kohlensäureester (3) umgesetzt. Der Katalysator liegt zweckmäßiger Weise in der Olefinphase vor. Der Austrag des Hydroformylierungsreaktor (5) kann in einem Behälter (6) von überschüssigem Synthesegas (7) befreit werden und wird in einem geeigneten Behälter einer Phasentrennung unterzogen. Zuvor
- 25 kann über eine Mischstrecke (8) frisches Einsatzolefin (9) zugeführt werden. Bei der Zuführung von olefinischen Verbindungen ist in der Regel eine Abkühlung des Reaktorausstrags durch einen Wärmetauscher (nicht gezeigt) erforderlich. Durch die Phasentrennung wird eine leichte Phase (11) erhalten, die das Olefin und den Katalysator beinhaltet; diese Phase wird in den Hydroformylierungsreaktor (4) zurückgeführt. Die schwere
- 30 Phase (10) enthält die Reaktionsprodukte und den cyclischen Kohlensäureester und wird nach einer optionalen Katalysatorabtrennung (12) einer Destillation (13) unterworfen. Hier werden die Reaktionsprodukte (14) vom cyclischen Kohlensäureester (15), der in den

Hydroformylierungsreaktor zurückgeführt wird, abgetrennt. Die Katalysatorabtrennung kann auch als einstufige Extraktion oder mehrstufig in Gegen-, Gleich- oder Kreuzstrom ausgeführt werden.

- 5 Die genannten Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens beinhalten die Trennung des Reaktorausstrags und optional der Hydroformylierungsprodukte; dies kann beispielsweise durch Destillation erfolgen. Daneben ist allerdings auch ein Einsatz anderer Trennverfahren z.B. der Extraktion, wie u.a. in WO 01/68247, EP 0 922 691, WO 99/38832, US 5 648 554 und US 5 138 101 beschrieben oder Permeation, wie u.a. in DE 1953641, GB 1312076, NL 8700881, DE 3842819, WO 9419104, DE 19632600 und EP 1103303 beschrieben, möglich. Für die technische Ausführung der Trennung sind verschiedene Verfahrensweisen anwendbar. Bevorzugt ist die Abtrennung über Fallfilm-, Kurzstrecken- oder Dünnschichtverdampfer oder Kombinationen aus diesen Apparaten. Der Vorteil einer solchen Kombination kann zum Beispiel darin liegen, in einem ersten Schritt noch gelöstes Synthesegas sowie ein Teil der
- 15 Produkte und der noch vorhandenen Ausgangsolefine (zum Beispiel in einem Fallfilmverdampfer) abzutrennen, um dann in einem zweiten Schritt (zum Beispiel in einem Dünnschichtverdampfer), die endgültige Abtrennung des Katalysators vorzunehmen.

- Die extraktive Abtrennung wird vorteilhafterweise kontinuierlich durchgeführt. Sie kann als
- 20 einstufiger Prozess ausgeführt sein oder als mehrstufiger Prozess im Gegenstrom oder Kreuzstrom betrieben werden.

- Die von Katalysator, überschüssigem Synthesegas und dem größten Teil des Lösemittels (cyclischer Kohlensäureester) befreiten Reaktionsausträge werden weiterhin in Aldehyde
- 25 (Alkohole), Olefine, Lösemittel und Nebenprodukte getrennt. Dies kann beispielsweise durch Destillation geschehen. Aus dem Reaktionsaustrag oder dem Hydroformylierungsprodukten abgetrenntes Olefin und/oder Lösemittel können in die Hydroformylierungsreaktion rückgeführt werden.

- Wenn nicht die Aldehyde selbst, sondern die von ihnen abgeleiteten Alkohole Zielprodukte
- 30 sind, kann der von Synthesegas und Katalysator und gegebenenfalls von Lösemittel befreite Reaktionsaustrag vor oder nach Olefinabtrennung hydriert werden und anschließend destillativ auf Reinalkohol aufgearbeitet werden.

In allen Verfahrensvarianten wird zweckmässiger Weise die den Katalysator enthaltende Fraktion in die Hydroformylierungsreaktion rückgeführt. Dies ist selbstverständlich unabhängig von der Zusammensetzung der Fraktionen in der der Katalysator gelöst ist.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann ein oder- mehrstufig durchgeführt werden. Hierbei ist es möglich, nach einer ersten Hydroformylierungsreaktion eine zweite Hydroformylierungsstufe zu durchlaufen, die bei „schärferen“ Betriebsbedingungen auch die schwer hydroformylierbaren, innenständigen Olefine zu den gewünschten Aldehyden umsetzt. Bevorzugt wird jedoch zunächst eine Trennung von nicht umgesetzten Olefinen und Produkte durchgeführt und die nicht umgesetzten Produkte einer weiteren Hydroformylierungsstufe zugeführt. Hier ist wiederum zwischen den verschiedenen Verfahrensvarianten zu unterscheiden; bei denjenigen Verfahrensvarianten, bei denen mit den nicht umgesetzten Olefinen auch der Katalysator entfernt wird, ist es möglich, in der zweiten Hydroformylierungsstufe ein völlig anderes Katalysatorsystem (anderes Metall und/oder andere
- 15 Liganden) einzusetzen. Wird mit den nicht umgesetzten Olefinen der Katalysator nicht entfernt, so ist dies selbstverständlich nicht möglich. In diesen Fällen kann es zweckmässig sein, den nicht umgesetzten Olefinen eine höhere Konzentration an Katalysatoren bzw. Ligandensystemen zuzufügen, um auch schlechter hydroformulierbare Olefine zu den gewünschten Produkten umzusetzen. In allen Fällen ist es erforderlich, in den weiteren
- 20 Hydroformylierungsstufen die cyclischen Kohlensäureester in den genannten Mengen zuzufügen.

- Die Verwendung der cyclischen Kohlensäureester ist auch für andere metallkatalysierte Reaktionen denkbar. Anwendungsgebiete sind z. B. Cyanierung, Hydrocyanierung,
- 25 Isomerisierung von Olefinen, Hydratisierungen, Heck-Reaktion, Kondensationsreaktionen wie Aldolkondensation oder Hydratisierung oder Veresterungsreaktionen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, nicht jedoch die Anwendungsbreite einschränken, die sich aus der Beschreibung und den Patentansprüchen ergibt.

Beispiel 1 (Variante A)

Ein 3l-Rührautoklav wurde unter Stickstoff mit 1070 g Propylencarbonat, 0,22g Rhodiumnonanoat und 3,4 g Tris(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit befüllt. Die Rhodiumkonzentration im Reaktionsgemisch lag bei 40 ppm und das molare Verhältnis von Phosphor zu Rhodium bei 10. Nach dem Aufheizen unter Synthesegas (molares Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid 1:1) auf 100°C wurden 280 g 1-Octen eingefüllt. Es wurde bei einem Reaktionsdruck von 20 bar und einer Temperatur von 100 °C unter Rühren hydroformyliert.

Nach einer Reaktionszeit von 50 Minuten betrug der Umsatz von 1-Octen 76 %. Die Selektivität zu n-Nonanal lag bei 65 %.

Dies entsprach einer n-Nonanal-Ausbeute von 49,4 %.

15 Beispiel 2 (Vergleichsversuch zu Beispiel 1)

Analog Beispiel 1 wurde ein weiterer Versuch durchgeführt mit dem Unterschied, dass anstelle von Propylencarbonat Tetrabutan als Lösemittel verwendet wurde.

Nach 50-minütiger Hydroformylierung betrug der Umsatz von 1-Octen 92% und die Selektivität zu n-Nonanal 34 %.

Dies entspricht einer n-Nonanal-Ausbeute von 31,3 %.

Der Vergleich dieser beiden Versuche zeigt, dass durch Verwendung von Propylencarbonat die Selektivität und Ausbeute für lineare Aldehyde erhöht werden kann.

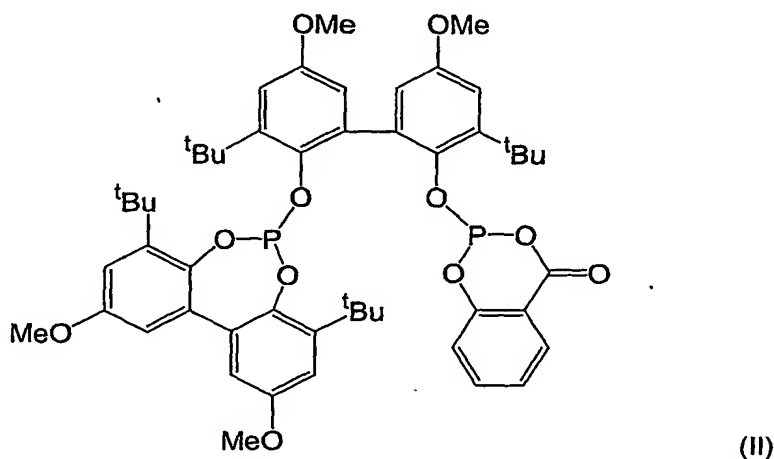
25

Beispiel 3 (Variante B)

In einem 3l-Autoklav wurden unter Stickstoff 1070 g Propylencarbonat, 0,26 g Rhodium-Nonanoat, 5,7 g eines bidentaten Phosphit-Liganden gemäß Formel II und 273 g n-Decan vorgelegt. Das bedeutet eine Rhodium-Konzentration von 40 ppm und ein molares Phosphor-

Rhodium-Verhältnis von 20. Nach dem Aufheizen auf 100°C unter Synthesegasdruck (molares Verhältnis CO-H₂ 1:1) wurden 280 g eines Gemischs innenständiger Octene eingefüllt.

Die Hydroformylierung wurde bei einer Temperatur von 100°C und einem Synthesegas-Druck von 20 bar durchgeführt. Nach Ende der Umsetzung wurde auf Umgebungstemperatur abgekühlt und eine Phasentrennung vorgenommen. Die den aktiven Katalysator-Komplex enthaltende Kohlenwasserstoff-Phase verblieb im Reaktor. Die überwiegend den Aldehyd enthaltende Propylencarbonat-Phase wurde aus dem Reaktor abgelassen und bei 125°C und 25 hPa am Dünnschichtverdampfer auf den Rohaldehyd aufgearbeitet. Das als Sumpfprodukt erhaltene Propylencarbonat wurde zusammen mit 140 g Olefingemisch und der im Reaktor verbliebenen Katalysatorlösung gemäß der oben beschriebenen Vorgehensweise erneut in einer Oxidierung eingesetzt. (Die Rückführung wird insgesamt achtmal durchgeführt, siehe Tabelle 1 Versuche 3.1 bis 3.8.)



Beispiel 4 (Vergleichsversuch zu Beispiel 3)

20

Analog Beispiel 3 wurde eine weitere Versuchsreihe durchgeführt mit folgenden Unterschieden: Anstelle von Propylencarbonat und n-Decan wurde Tetrabutan als Lösemittel eingesetzt, ein Gemisch von C₁₆-Alkanen, das durch Oligomerisierung und anschließende Hydrierung von 1-Buten entsteht.

Nach erfolgter Umsetzung wurde die gesamte Reaktionsmischung am Dünnschichtverdampfer bei 125°C und 25 hPa destilliert. Dabei fiel der Rohaldehyd als Kopfprodukt an. Das Sumpfprodukt war ein den Katalysator enthaltendes, überwiegend aus Tetrabutan bestehendes Kohlenwassertoffgemisch. Diese Lösung wurde zusammen mit 140 g Olefingemisch gemäß
 5 der oben beschriebenen Vorgehensweise erneut in einer Oxierung eingesetzt. (Die Rückführung wird insgesamt achtmal durchgeführt, siehe Tabelle 1 Versuche 4.1 bis 4.8.)

In den in Beispiel 3 und 4 beschriebenen Versuchreihen wurde der Umsatz durch eine on-line-Messung des Synthesegasverbrauchs ermittelt. Aus dem zeitlichen Verlauf des Umsatzes läßt sich eine Brutto-Geschwindigkeitskonstante errechnen, die ein Maß für die Katalysator-Aktivität ist. Verschiedene Reaktionssysteme werden durch Normierung auf die Brutto-Geschwindigkeitskonstante der jeweils ersten Umsetzung einer Versuchsreihe vergleichbar.

In Tabelle 1 sind die normierten Brutto-Geschwindigkeitskonstanten für einige Rückführzyklen
 15 aus den Beispielvesuchen zusammengefaßt.

Der Vergleich zeigt, dass im erfindungsgemäßen Beispiel die Katalysatoraktivität praktisch konstant bleibt, dagegen ist bei der im Vergleichsbeispiel praktizierten konventionellen Verfahrensweise eine deutliche Abnahme der Katalysatoraktivität zu beobachten. Durch die
 20 Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann somit die Katalysatorstabilität erheblich gesteigert werden.

Tabelle 1 – Vergleich von Beispiel 3 und 4

Beispiel 3	Brutto-Geschw.konst. [min ⁻¹]	Beispiel 4	Brutto-Geschw.konst. [min ⁻¹]
3.0	1	4.0	1,000
3.1	1,110	4.1	0,855
3.2	1,035	4.2	0,909
3.3	0,982	4.3	0,726
3.4	0,990	4.4	0,834
3.5	0,942	4.5	0,728
3.6	1,009	4.6	
3.7	0,805	4.7	0,592
3.8	1,000	4.8	0,313

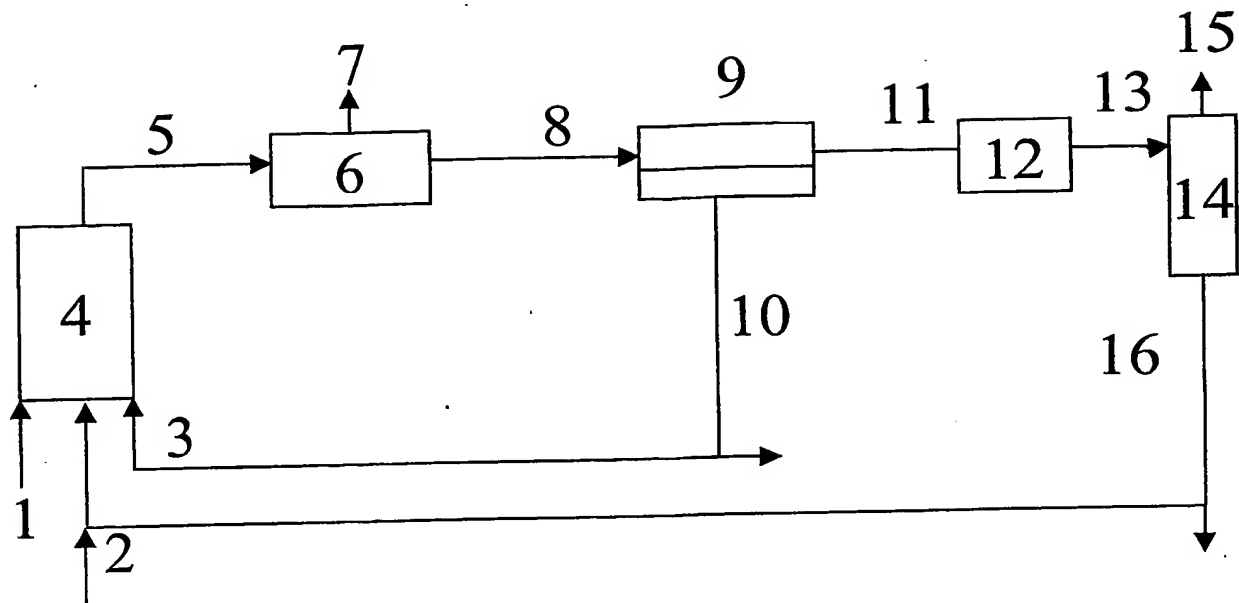


Fig. 1

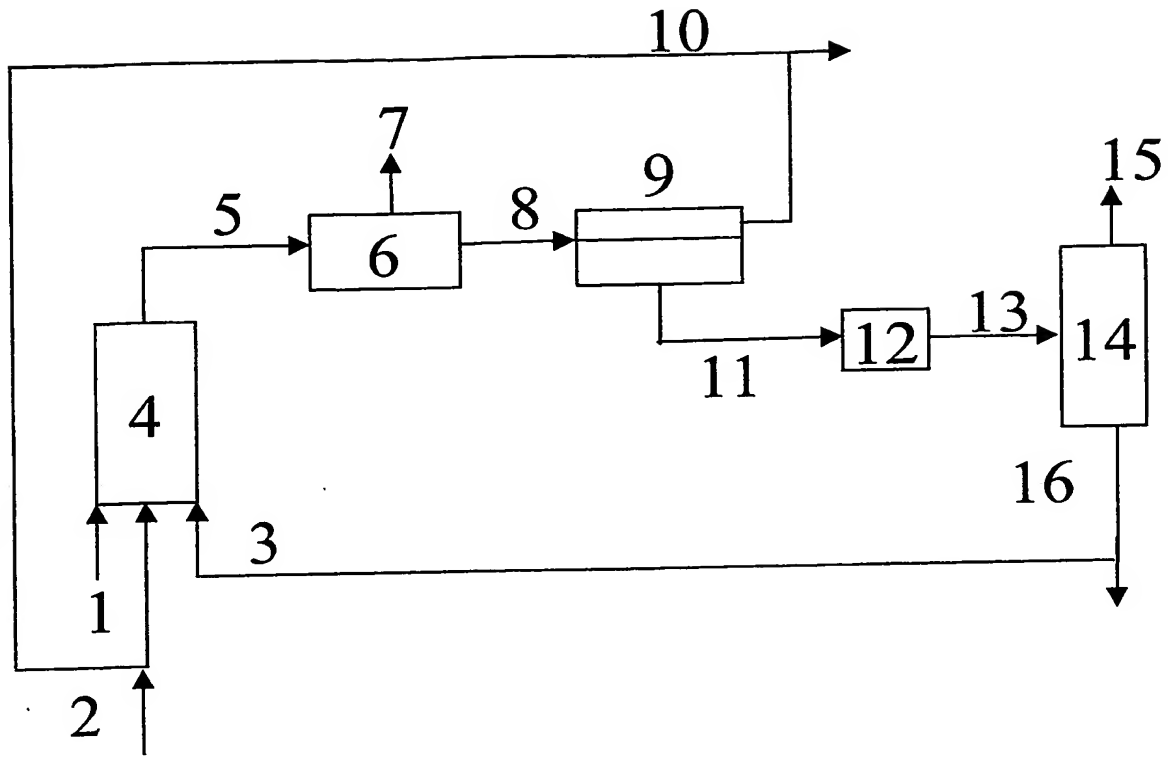


Fig. 2

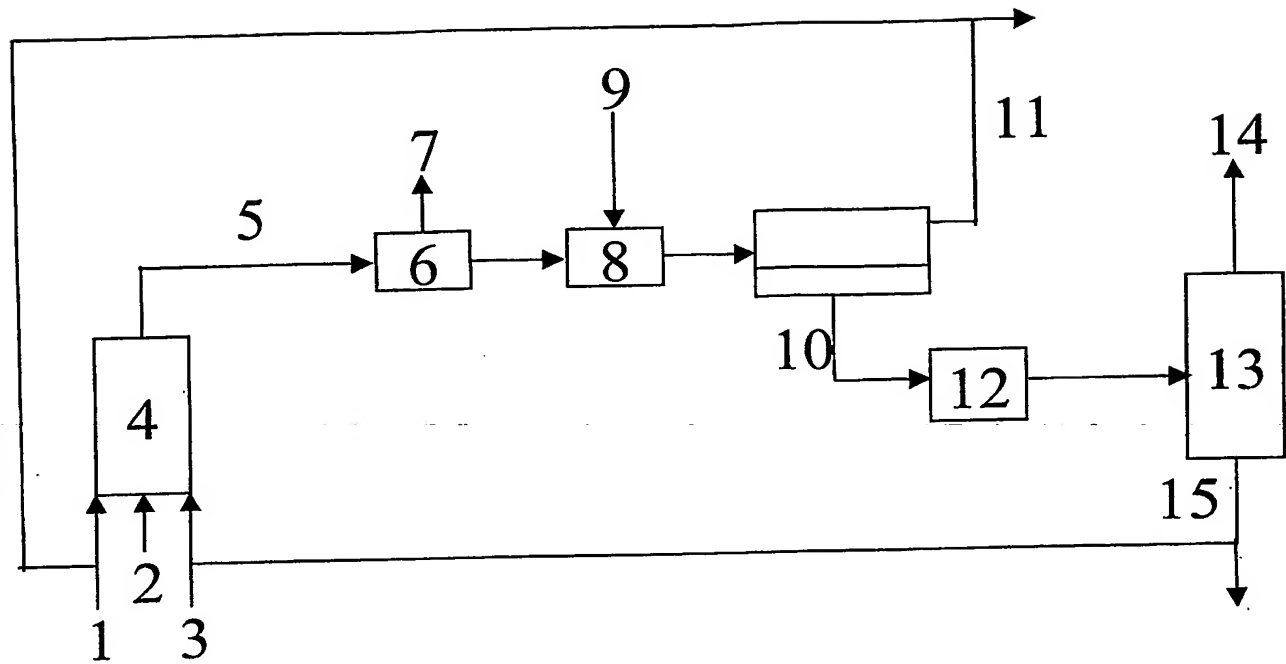
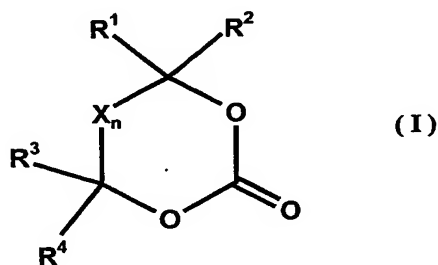


Fig. 3

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen mit 3 bis 24 Kohlenstoffatomen unter Katalyse mindestens eines Metalls der 8.-10. Gruppe des Periodensystems der Elemente, dadurch gekennzeichnet,
 5 dass die Hydroformylierung in Gegenwart von mindestens 0,1 Mol-%, bezogen auf das Olefin, mindestens eines cyclischen Kohlensäureesters der Formel I durchgeführt wird.



mit

R^1, R^2, R^3, R^4 : jeweils gleich oder verschieden: H, substituierte oder unsubstituierte, aliphatische, alicyclische, aromatische, aliphatisch-alicyclische, aliphatisch-aromatische, alicyclisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 27 C-Atomen.

n : 0 – 5

X: zweiwertiger substituerter oder unsubstituierter, aliphatischer, alicyclischer, aromatischer, aliphatisch-alicyclischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 27 C-Atomen.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass R^1, R^2, R^3, R^4 und X gleich oder verschieden durch O, N, NH-, N-alkyl oder N-Dialkylreste, Fluor, Chlor, Brom, Jod, -OH, -OR, -CN, -C(O)alkyl oder -C(O)O-alkyl substituiert sind.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Hydroformylierung in Gegenwart von mindestens 0,1 Mol-%, bezogen auf das Olefin, mindestens eines im Vergleich zum cyclischen Kohlensäureester I, unpolaren Lösemittel durchgeführt wird.

5

4. Verfahren nach Anspruch 3,

dadurch gekennzeichnet,

dass als unpolares Lösemittel substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffe mit 10 bis 50 Kohlenstoffatomen oder Olefine mit 3 bis 24 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Reaktionsaustrag der Hydroformylierungsreaktion in eine überwiegend den Katalysator und den cyclischen Kohlensäureester enthaltende und eine überwiegend die Hydroformylierungsprodukte enthaltende Fraktion getrennt wird.

15

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Reaktionsaustrag der Hydroformylierungsreaktion in eine überwiegend den Katalysator und ein unpolares Lösemittel enthaltende und eine überwiegend die Hydroformylierungsprodukte und den cyclischen Kohlensäureester enthaltende Fraktion getrennt wird.

20

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Reaktionsaustrag der Hydroformylierungsreaktion in eine überwiegend den Katalysator und Olefin enthaltende und eine überwiegend die Hydroformylierungsprodukte und den cyclischen Kohlensäureester enthaltende Fraktion getrennt wird.

25

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass die den Katalysator enthaltende Fraktion in die Hydroformylierungsreaktion

30

rückgeführt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,

5 dass als cyclischer Kohlensäureester Ethylencarbonat, Propylencarbonat oder Butylencarbonat oder deren Gemische eingesetzt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,

dass die Hydroformylierung in Anwesenheit von Phosponiten, Phosphiten, Phosphinoxiden, Phosphinen, Phosphiniten, Phosphininen und/oder Phosphinanen durchgeführt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,

15 dadurch gekennzeichnet,

dass die nicht umgesetzten Olefine aus dem Reaktorausstrag oder von den Hydroformylierungsprodukten abgetrennt und in die Hydroformylierungsreaktion zurückgeführt werden.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch von Metallen der 8. – 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente katalysierte
5 Hydroformylierung in Gegenwart von cyclischen Kohlensäureestern.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.